

矿渣对氯氧镁水泥宏观性能与微观结构的影响

柴世杰¹, 王南^{1*}, 孟岩卜¹, 王鑫昊¹, 田晓亮¹, 褚城意¹, 李静怡¹

1. 辽宁科技大学, 土木工程学院, 辽宁 鞍山, 114051

摘要: 为了提升氯氧镁水泥 (MOC) 的宏观性能与微观结构, 本文采用矿渣取代部分轻烧氧化镁制备 MOC, 研究了矿渣掺量对 MOC 凝结时间、体积稳定性及抗压强度的影响规律, 并借助微观测试手段探究了矿渣掺量对 MOC 物相组成及微观形貌的影响。结果表明: 当矿渣掺量为 10%~40% 时, 矿渣的掺入使 MOC 的凝结时间延长, 且掺量越大, MOC 的凝结时间越长; 在水化过程中, MOC 硬化浆体先膨胀后收缩, 矿渣的掺入提高了 MOC 的体积稳定性; 随着矿渣掺量的增加, MOC 的抗压强度呈先升后降趋势, 掺量为 10% 时达到最大值; 矿渣的掺入并未改变 MOC 的物相组成, 通过微集料效应和火山灰活性优化基体结构。

关键词: 氯氧镁水泥; 矿渣; 宏观性能; 微观结构; 物相组成

Influence of Slag on Macroscopic Properties and Microstructure of Magnesium Oxychloride Cement

Shijie Chai¹, Nan Wang^{1*}, Yanbu Meng¹, Xinhao Wang¹, Xiaoliang Tian¹, Chengyi Chu¹, Jingyi Li¹

1. *University of Science and Technology Liaoning, School of Civil Engineering, Anshan, Liaoning, 114051, China*

Abstract: To improve the macro performance and microstructure of magnesium oxychloride cement (MOC), slag was used to replace part of light-burned magnesia for preparing MOC in this paper. The effects of slag content on the setting time, volume stability and compressive strength of MOC were studied. The effects of slag content on the phase composition and micromorphology of MOC were explored by means of microscopic test methods. The results show that when slag content is 10%~40%, the incorporation of slag prolongs the setting time of MOC, and the higher the content of slag, the longer the setting time of MOC; During the hydration process, MOC first expands and then shrinks, and the incorporation of slag improves the volume stability of MOC; With the increase of slag content, the compressive strength of MOC first increases and then decreases, reaching its maximum value at a content of 10%; The incorporation of slag does not change the phase composition of MOC, and optimizes the pore structure of matrix through the micro-aggregate effect and volcanic ash activity.

Keywords: Magnesium oxychloride cement; Slag; Macroscopic properties; Microstructure; Phase composition

氯氧镁水泥 (Magnesium Oxychloride Cement, MOC) 是一种以轻烧氧化镁和氯化镁溶液为主要原料的气硬性镁质胶凝材料, 其强度主要源于水化产物 5·1·8 相 ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 具有早强、轻质、隔热保温及耐盐卤腐蚀等优异性能, 广泛应用于建筑材料领域^[1-3]。MOC 不仅符合国家

绿色建材与产业升级的政策导向,也为高寒、盐渍等特殊环境下的工程建设提供适宜材料^[4]。

矿渣是钢铁工业冶炼过程中产生的主要固体废弃物,主要来源于高炉炼铁、转炉炼钢等生产过程^[5,6],具有火山灰活性、微集料效应、微晶核效应等。中国是钢铁生产大国,平均生产1吨钢铁会产生150~250公斤的矿渣,若不能得到及时处理,长期堆存将占用土地并可能造成环境污染。将矿渣掺入MOC中,既可推动工业固废的资源化利用,降低MOC生产成本,又可借助矿渣的特性改善复合材料微观结构,进而提升其综合性能^[7,8]。

尽管矿渣在水泥基材料中已有应用,但其对MOC凝结时间、体积稳定性及抗压强度等研究仍较为有限,存在不足之处。为此,本文通过在MOC中掺入不同比例的矿渣,系统探讨矿渣掺量对MOC凝结时间、体积稳定性及抗压强度等宏观性能的影响,并借助X射线衍射仪、综合热分析仪及扫描电子显微镜等微观手段,分析矿渣对MOC水化产物形成及微观结构的影响,为优化MOC的性能提供理论依据与实验支持。

1 试验

1.1 原材料

原材料包括:轻烧氧化镁(活性氧化镁(α -MgO)含量为64.50%,产自辽宁海城)、矿渣(S95,产自辽宁鞍山)、六水氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$,工业级,天津市双荣化工贸易有限公司)、磷酸(H_3PO_4 ,分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司)和水。轻烧氧化镁和矿渣的化学组成和粒度分布分别见表1和图1所示。

表1 轻烧氧化镁和矿渣的化学组成(%)

Table 1 Chemical composition of calcined magnesia and slag (%)

材料	化学组成					
	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Others
轻烧氧化镁	83.66	7.15	1.25	0.69	0.47	6.78
矿渣	7.33	34.35	44.84	11.30	0.60	1.58

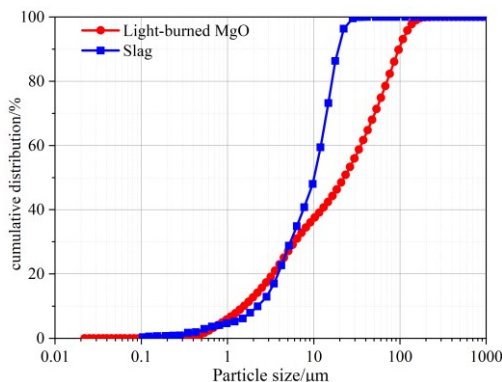


图1 轻烧氧化镁和矿渣的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of lightly burned magnesium oxide and slag

1.2 样品制备

本试验基于原材料摩尔比 $n(\alpha\text{-MgO}):n(MgCl_2):n(H_2O)=7:1:15$ 进行配料。制备步骤:(1)将轻烧氧化镁与矿渣倒入搅拌机搅拌2min;(2)将六水氯化镁和磷酸溶于水形成均匀混合溶液,将混合液

倒入搅拌机搅拌 6min, 得到 MOC 浆体; (3) MOC 浆体浇注至 40mm×40mm×40mm 的立方体试模中, 并于振动台上振动密实; (4) 成型后的试件在温度为 (20±2) °C、相对湿度为 (60±5) % 的条件下养护 24h 后脱模, 继续养护至规定龄期。本文将矿渣掺量 (质量分数) 为 0%、10%、20%、30% 和 40% 的试样组依次标记为 MOC-0、MOC-10、MOC-20、MOC-30 和 MOC-40。

1.3 分析方法

MOC 浆体的凝结时间依据 GB/T 1346-2024^[8]进行测定; MOC 试样的抗压强度则按照 GB/T 17671-2021^[9]测试后计算。MOC 试样的膨胀率参考相关文献^[10]的方法测试后计算。物相分析采用荷兰帕纳科 X'Pert powder 型 X 射线衍射仪, 此外通过添加 15% 的 ZnO 作为内标物, 结合 Topas5.0 软件对 MOC 试样的物相组成进行定量分析。水化产物的热稳定性使用德国耐驰 STA449F3 型综合热分析仪进行测定。此外, MOC 试样的微观形貌采用德国蔡司 SIGMAHD 型扫描电子显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 矿渣掺量对 MOC 凝结时间的影响

图 2 为矿渣掺量对 MOC 凝结时间的影响。由图 2 可知, 随着矿渣掺量的增加, MOC 的凝结时间显著延长, 且矿渣掺量越大, 凝结时间越长。其中, MOC-0 的初凝时间和终凝时间分别为 183min 和 273min, MOC-10、MOC-20、MOC-30 和 MOC-40 的初凝时间相较 MOC-0 增加了 34.43%、41.53%、92.35%和 128.42%, MOC-10、MOC-20、MOC-30 和 MOC-40 的终凝时间相较 MOC-0 增加了 54.21%、63.74%、98.53%和 118.32%。这一现象主要可归因于矿渣等质量取代轻烧氧化镁后, 降低了浆体中可参与水化反应的有效 MgO 含量, 导致 MOC 体系的水化产物减少。

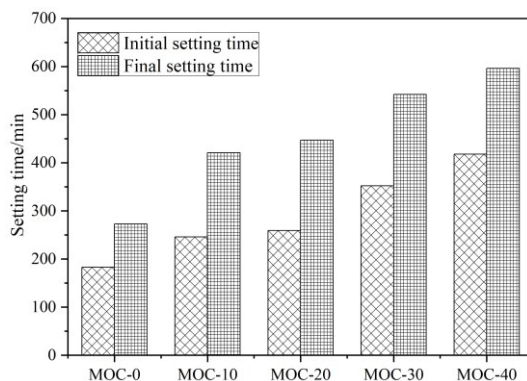


图 2 不同矿渣掺量 MOC 的凝结时间

Fig. 2 Setting time of MOC with different slag content

2.2 矿渣掺量对 MOC 体积稳定性的影响

图 3 为矿渣掺量对 MOC 体积稳定性的影响。由图 3 可知, MOC 试样的膨胀率与矿渣掺量呈负相关性, 矿渣掺量越大, MOC 试样的膨胀率越小。在水化过程中, 膨胀应力和干燥收缩共同作用影响 MOC 试样的体积稳定性。水化初期阶段 (3d), MOC 因水化放热并生成大量 Mg(OH)₂, 表现出早期膨胀现象, 其中 MOC-0 的膨胀率最高。采用矿渣替代部分轻烧氧化镁后, MOC 水化放热速率与总放热量均有所降低^[11], Mg(OH)₂ 生成量相应减少, 膨胀率也随之下降; 养护至 14d 后, MOC 由膨胀转为收缩, 矿渣的掺入可有效降低早期膨胀和后期干燥收缩, 对提升 MOC 试样的体积稳定性具有积极作用。

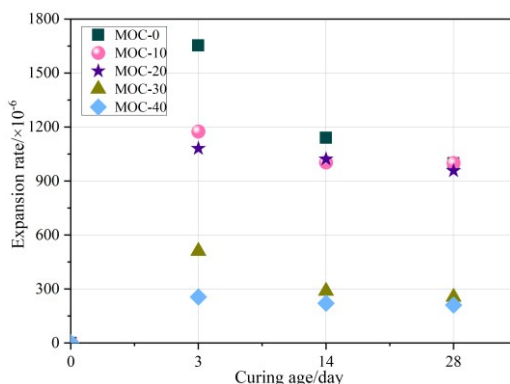


图3 矿渣掺量对 MOC 体积稳定性的影响

Fig. 3 Effect of slag content on the volume stability of MOC

2.3 矿渣掺量对 MOC 抗压强度的影响

图4为矿渣掺量对MOC抗压强度的影响。由图4可知在相同龄期下，MOC试样的抗压强度随着矿渣掺量的增加先增大后减小。与基准组MOC-0的3d抗压强度(42.1MPa)相比，MOC-10(7.6MPa)、MOC-20(52.7MPa)和MOC-30(50.8MPa)的抗压强度分别提高了36.82%、25.18%和20.67%，而MOC-40的抗压强度降低了18.53%。养护龄期从7d到28d，MOC-10的抗压强度高于MOC-0，MOC-20、MOC-30和MOC-40的抗压强度则低于MOC-0。其中，MOC-10的28d抗压强度(101.6MPa)相较于MOC-0(100.4MPa)提高了1.20%，MOC-20(94.8MPa)、MOC-30(89.8MPa)和MOC-40(63.0MPa)的28d抗压强度相较于MOC-0分别降低了5.58%、10.56%和37.25%。结果表明，在矿渣掺量10%~40%范围内，MOC体系的矿渣最佳掺量为10%。

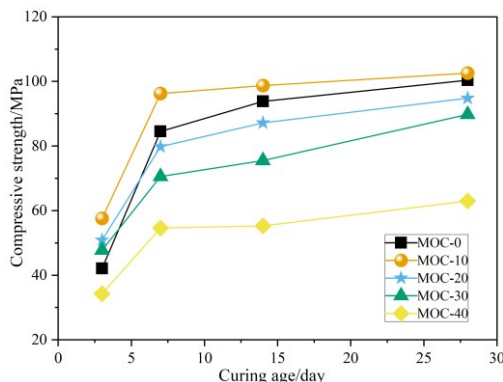


图4 矿渣掺量对 MOC 抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of slag content on the compressive strength of MOC

2.4 矿渣掺量对 MOC 水化产物的影响

龄期为28d时，矿渣掺量对MOC水化产物的影响规律见图5和图6。由图5可知，MOC-0、MOC-10、MOC-20、MOC-30和MOC-40的物相组成均为5·1·8相、MgO、Mg(OH)₂、MgCO₃及SiO₂，表明矿渣的掺入并没有改变MOC的物相组成。其中，5·1·8相和Mg(OH)₂是MOC的主要水化产物，未反应的MgO、MgCO₃和SiO₂主要来自原材料轻烧氧化镁和矿渣。

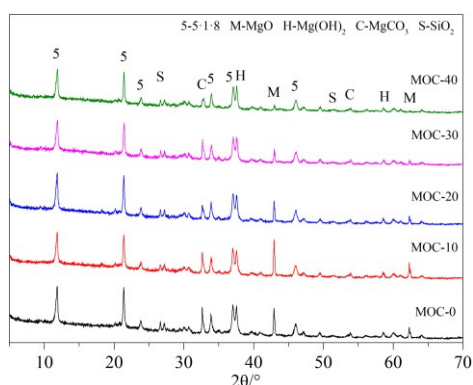


图5 矿渣掺量对 MOC 水化产物的影响
Fig. 5 Effect of slag content on the hydration products of MOC

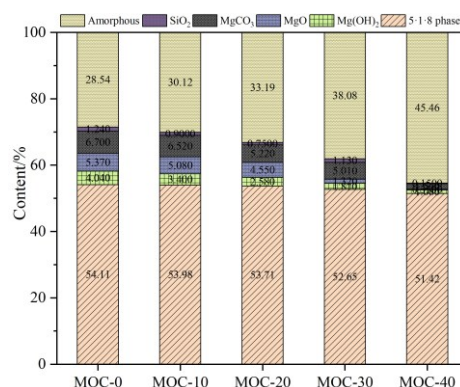
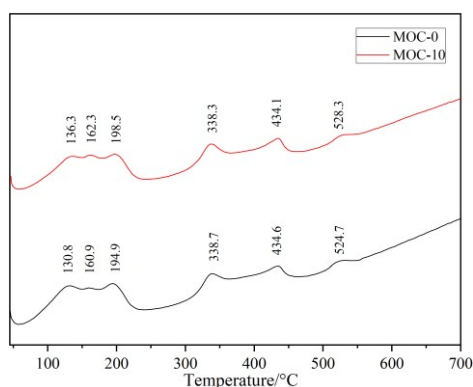
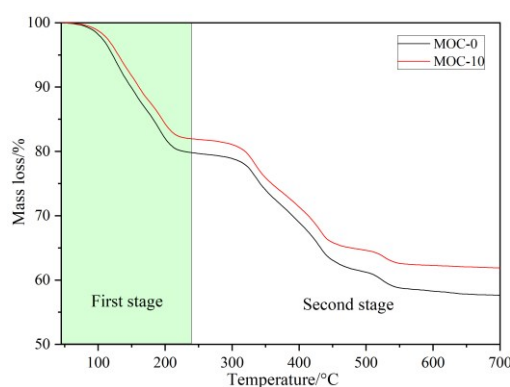


图6 矿渣掺量对 MOC 物相含量的影响
Fig. 6 Effect of slag content on the phase content of MOC

由图6可知, MOC-0、MOC-10、MOC-20、MOC-30和MOC-40中5·1·8相的含量分别为54.11%、53.98%、53.71%、52.65%和51.42%,表明矿渣掺入后, MOC试样中5·1·8相的含量减少,但降低幅度较小。这一现象的产生源于两种相反作用的协同作用:一方面,矿渣表为MOC水化产物5·1·8相的成核提供位点,降低成核势垒,加速水化产物的形成与生长^[12];另一方面,矿渣取代部分轻烧氧化镁使MOC体系中参与水化反应的 α -MgO减少,当矿渣掺量过高时,其稀释效应占据主导,影响5·1·8相的生成。此外,对比其他物相含量的变化发现, MOC-0、MOC-10、MOC-20、MOC-30和MOC-40中非晶态物相的含量分别为28.54%、30.12%、33.19%、38.08%和45.46%,主要归因于矿渣含有大量无定形相,矿渣的掺入会使MOC体系中非晶相含量显著上升。



(a) DSC



(b) TG

图7 不同矿渣掺量 MOC 的 DSC-TG 曲线

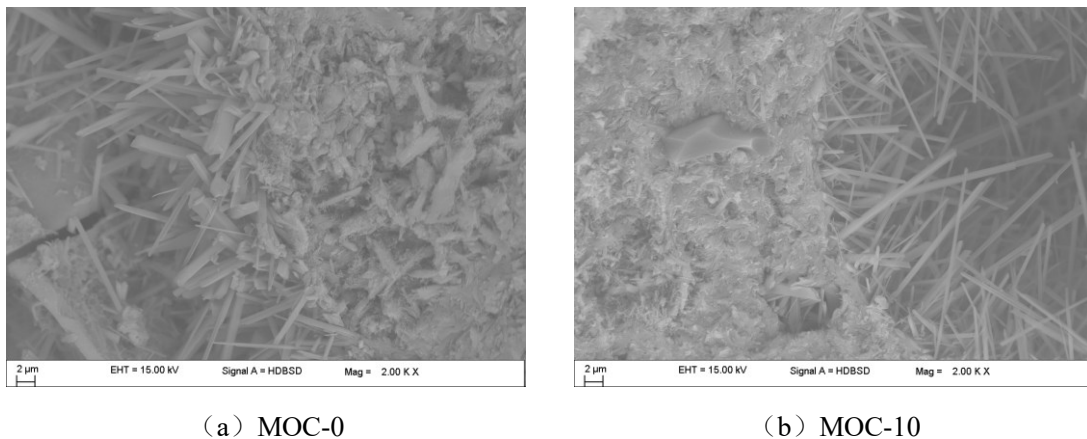
Fig. 7 DSC-TG curves of MOC with different slag content

图7展示了矿渣掺量对MOC水化产物热稳定性的影响。由图7(a)可知, MOC-0和MOC-10的DSC曲线相似,均出现6个吸热峰。以MOC-0为例,在45~210°C范围内出现的130.8°C、160.9°C和194.9°C吸热峰,主要归因于5·1·8相失去结晶水,分解为 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$ ^[14],对应TG曲线的第一阶段失重;在210~700°C范围内出现的338.7°C、434.6°C和524.7°C吸热峰,其中,338.7°C吸热峰对应 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$ 进一步分解为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而434.6°C吸热峰是由 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解产生^[15],524.7°C吸热峰则主要是 MgCO_3 分解所致,这些过程对应TG曲线的第二阶段失重。与MOC-0相比, MOC-10的吸热峰向高温方向移动。这可能是因为矿渣生成的凝胶填充于5·1·8相晶体之间,使晶体

结构更为致密，热分解所需能量增加，因此吸热峰向高温移动。

2.5 矿渣掺量对 MOC 微观形貌的影响规律

不同矿渣掺量 MOC 的 SEM 图像，如图 8 所示。由图 8 (a) 可知，MOC-0 基体中存在大量板状 5·1·8 相交错生长构成骨架结构，且针状 5·1·8 相在基体孔洞中生长。从图 8(b) 可以看出，MOC-10 基体结构相较 MOC-0 更致密，矿渣可以在 MOC 中生成的 C-S-H、C-A-H、M-S-H 等凝胶相^[7, 16]，填充于 5·1·8 晶体和孔隙之间，同时，矿渣具有微集料效应，颗粒可分散于 MOC 基体中，起到优化孔结构的作用，进一步改善基体的微观结构。此外，矿渣表面可以为 MOC 强度相 5·1·8 相提供成核点，有利于 5·1·8 相的形成与生长，XRD 定量分析结果表明 10%矿渣的掺入不会影响 5·1·8 相的生成量。



(a) MOC-0

(b) MOC-10

图 8 不同矿渣掺量 MOC 的 SEM 图片

Fig. 8 SEM images of MOC with different slag content

3 结论

(1) 矿渣掺量范围 10%~40%时，矿渣的掺入延缓了 MOC 的凝结过程，且延缓效应随着矿渣掺量增加而增强；在水化过程中，矿渣能有效抑制 MOC 的早期膨胀和后期干燥收缩，提升体积稳定性。

(2) 当矿渣掺量为 10%时，MOC 在各龄期的抗压强度均达到最大值，28d 抗压强度略高于基准组，提高了 1.20%；当矿渣掺量超过 20%后，虽早期强度有一定优势，但后期强度低于基准组。

(3) 矿渣的掺入并未改变 MOC 的物相组成，但影响物相组成比例，同时使 MOC 的热稳定提高。矿渣通过微集料效应和火山灰活性使基体变得更致密，改善基体的微观结构。

参考文献

- [1] Ahmad F, Rawat S, Zhang Y. Magnesium oxychloride cement: Development, opportunities and challenges[J]. Applied Sciences, 2024, 14(7): 3074.
- [2] 徐平, 郭月康, 陈天宇. 氯氧镁水泥的抗压强度及耐水性能研究进展[J]. 混凝土与水泥制品, 2025, (9): 20-24.
- [3] Tan Y, Liu Y, Liam G, et al. Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56: 69-74.
- [4] Huang Q, Wen J, Li Y, et al. The effect of silica fume on the durability of magnesium oxychloride cement[J]. Ceramics-Silikáty, 2019, 63(3): 338-346.
- [5] 华晶, 郁祁, 王磊, 等. 硫铁矿渣路基应用的风险评估与管控[J]. 生态与农村环境学报, 2025, (12): 1654-1660.
- [6] 王浩, 王晓佳, 桂峰, 等. 高炉矿渣资源化利用现状及展望[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(11): 48-53.

- [7] Ahmad F, Rawat S, Yang R, et al. Effect of metakaolin and ground granulated blast furnace slag on the performance of hybrid fibre-reinforced magnesium oxychloride cement-based composites[J]. *International Journal of Civil Engineering*, 2025, 23(5): 853-868.
- [8] Wang Q, Yang C, Guo J, et al. Mechanical properties and microscopic mechanism of dredged silt solidification by slag-chlorine oxygen magnesium cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 448: 138211.
- [9] 国家市场监督管理总局. GB/T 1346-2024, 水泥标准稠度用水量、凝结时间与安定性检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [10] 国家市场监督管理总局. GB/T 17671-2021, 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [11] 文静, 余红发, 肖学英, 等. 外加剂对氯氧镁水泥水化历程的影响 I: 矿物掺合料[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(3): 765-771.
- [12] 徐艳娟, 李水生, 张健, 等. 活性氧化镁对碱激发矿渣水泥的水化和微观结构演变的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(11): 3136-3157.
- [13] 黄志雄, 赵颖, 秦麟卿, 等. 氯氧镁水泥的制备及其热分解机理[J]. *武汉理工大学学报*, 2008, 30(10): 39-42.
- [14] Li Y, Li Z, Pei H, et al. The influence of FeSO_4 and KH_2PO_4 on the performance of magnesium oxychloride cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 102(1): 233-238.
- [15] He P, Poon C S, Tsang D C W. Effect of pulverized fuel ash and CO_2 curing on the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC)[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 97(3): 115-122.

基金项目: 2025 年辽宁科技大学大学生创新训练项目: 3D 打印氯氧镁水泥基海洋生态鱼礁材料的性能研究; 2024 年辽宁省教育厅高校基本科研项目: 多元固废磷酸镁水泥基 3D 打印材料的低碳制备与增强性能研究 (LJ212410146007); 2025 年辽宁省科技厅项目-联合计划-博士科研启动项目: 基于硼泥矿化助烧作用的菱镁矿尾矿基磷酸镁水泥低碳制备原理和性能调控 (2025-BSLH-197)。

第 1 作者简介: 柴世杰 (2006-), 男, 辽宁科技大学, 本科在读, 研究方向: 镁质胶凝材料。E-mail: 1161253119@qq.com。

*** 通讯作者简介:** 王南 (1990-), 女, 博士研究生, 辽宁科技大学, 讲师, 研究方向: 镁质胶凝材料。E-mail: wangnan@ustl.edu.cn。